

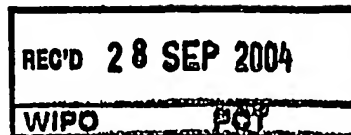


PCT/AT 2004/000263

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 14,00
Schriftengebühr € 65,00



Aktenzeichen A 1170/2003

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

Rudolf von GHÉCZY
in A-1030 Wien, Seidelgasse 28,
Johann OTONICAR
in A-1020 Wien, Vorgartenstraße 140 und
Dipl.-Ing. Mag. Wolfgang WESNER
in A-1050 Wien, Rampersdorffergasse 49/4,

am **24. Juli 2003** eine Patentanmeldung betreffend

"Verfahren zum Betrieb einer Verbrennungsanlage",

überreicht haben und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnung mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

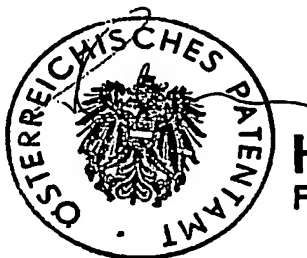
Wien, am 19. Juli 2004

Der Präsident:

i. A.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



HRNCIR
Fachoberinspektor

BEST AVAILABLE COPY

3 AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

Untext

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: GHÉCZY RUDOLF VON, WIEN (AT) OTONICAR JOHANN, WIEN (AT) WESNER WOLFGANG DIPL.-ING. MAG., WIEN (AT)
(54)	Titel: Verfahren zum Betrieb einer Verbrennungsanlage
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von GM /
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung): A /
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22)(21) Anmeldetag, Aktenzeichen:

24 -07- 2003 , A /

(60) Abhängigkeit:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht
gezogen wurden:

BEST AVAILABLE COPY

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Absorption von Sauerstoff aus einem Gasgemisch, vorzugsweise Umgebungsluft, in ein flüssiges Medium und anschließenden Freisetzung des Sauerstoffs, um ihn konzentriert als Reaktionspartner für Verbrennungs- bzw. Oxidationsreaktionen bereitzustellen.

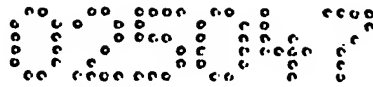
Stand der Technik

Nach dem Stand der Technik kann Sauerstoff vor Ort durch selektive Membranen angereichert werden. Die Selektivität der Membranen ist dergestalt, dass der Umgebungsluft selektiv Stickstoff entzogen wird. Dadurch erhöht sich der relative Sauerstoffgehalt im Restgas. Der Aufwand, um höhere Reinheiten (geringere Stickstoffgehalte) zu erzielen, steigt verfahrensbedingt exponentiell an. Die Gewinnung von technischem Sauerstoff ist mit diesen Verfahren daher unwirtschaftlich.

Es ist weiters bekannt, Reinsauerstoff durch Ausfrieren (Lindeverfahren) zu gewinnen. Dieser Prozess ist jedoch höchst energieaufwändig, bedingt zudem einen hohen technischen Aufwand, und eine Zwischenspeicherung von flüssigem Sauerstoff ist unvermeidlich, was die Verfahrenskosten für die Bereitstellung des Reinsauerstoffs weiter erhöht.

Darüber hinaus kann Sauerstoff durch diskontinuierliches Beladen und Entladen von Zeolithen, Molekularsieben oder anderen oberflächenaktiven Substanzen angereichert werden. Das zwangsweise entsprechend große Arbeitsvolumen machen diese Technik für den mobilen wie industriellen Einsatz wenig attraktiv.

Grundlage für alle technischen Verbrennungsprozesse ist bisher die Verwendung von Luft als Sauerstofflieferant, was insbesondere auf dem Gebiet der Verbrennungskraftmaschinen zur Bildung unangenehmer Nebenprodukte, den Stickoxiden NO_x führt, da Stickstoff den Hauptbestandteil der Luft bildet.



- Zur Lösung dieses NO_x -Problems wurde vorgeschlagen, der Luft Sauerstoff durch Absorption in ein flüssiges Medium mit gutem O_2 -Lösevermögen zu entziehen, wonach das Medium mit absorbiertem Sauerstoff einem Desorber zugeführt wird, wo der Sauerstoff aus der Lösung wiederum abgegeben und in der Folge dem Verbrennungsprozess zugeführt wird. Ausgehend von der Tatsache, dass perfluorierte Kohlenwasserstoffe und Derivate davon aus Gasgemischen selektiv Sauerstoff absorbieren und wieder freisetzen können, beschreibt F. Luderer in der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 17 829 A1 ein derartiges Verfahren mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen als Absorptionsmedium zur Verwendung für mobile und stationäre Verbrennungsanlagen, z.B. Kraftfahrzeugmotoren, und Feuerungsanlagen.

In der obigen Schrift wird die Absorption/Desorption von O_2 in die bzw. aus den perfluorierten Kohlenwasserstoffe(n) anhand von Druckunterschieden bewirkt, die im Falle von Kraftfahrzeugmotoren durch den Motor selbst erzeugt werden. Die Sauerstoff-Aufnahme und -Abgabe erfolgen jeweils durch gasdurchlässige Membranen aus der Umgebungsluft bzw. in die Verbrennungsluft.

Als weitere mögliche, wenn auch nicht bevorzugte, flüssige Medien neben Perfluorcarbonen werden "flüssige Formen" von Eisenchelatkomplexen, Hämoglobinen und verschiedenen Kobaltkomplexen geoffenbart. Auch Modifikationen der Perfluorcarbone, die - zusätzlich zur physikalischen Lösung von Sauerstoff - schwache chemische Bindungen mit O_2 ausbilden, werden allgemein erwähnt, allerdings nicht näher beschrieben.

Der große Nachteil dieser und ähnlicher Lösungen der eingangs erwähnten Problematik liegt in der Tatsache, dass perfluorierte Kohlenwasserstoffe relativ hohe Dampfdrücke aufweisen. Dies hat zur Folge, dass beim Sorptionsvorgang des Sauerstoffs in das bzw. aus dem flüssige(n) Medium gleichzeitig nach dem Gesetz der Partialdrücke ein dem Dampfdruck des Mediums proportionaler Anteil die gasdurchlässigen Membranen passiert und aus dem System verloren geht. Das bringt einerseits wirtschaftliche Nachteile,

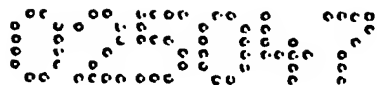
da das Medium in regelmäßigen Abständen ergänzt werden muss, und andererseits eine starke Umweltbelastung durch in die Atmosphäre entweichende Fluorkohlenwasserstoffe mit sich. Um dem - zumindest im Falle von stationären Verbrennungsanlagen - entgegenzuwirken, sind aufwändige Absaug- und Recycling-Anlagen vonnöten, was wiederum mit erheblichen Kosten verbunden ist. Aus diesem Grund ist die Erfindung von Luderer in dieser Form nicht realisierbar.

Ziel der Erfindung war daher eine Verbesserung der Sauerstoffanreicherungsanlagen nach dem Stand der Technik, um die obigen Probleme auszumerzen.

Offenbarung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung löst die Probleme durch Bereitstellung eines Verfahrens zur selektiven Absorption von Sauerstoff aus einem Gasgemisch, vorzugsweise Umgebungsluft, in ein flüssiges Medium und anschließenden Freisetzung des Sauerstoffs, um ihn konzentriert als Reaktionspartner für Verbrennungs- bzw. Oxidationsreaktionen bereitzustellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass als Medium zumindest eine bei der jeweiligen Verfahrenstemperatur flüssige ionische Verbindung mit hohem reversiblen und gegenüber anderen Gasen, insbesondere Stickstoff, selektivem Sauerstoffaufnahmevermögen eingesetzt wird.

Derartige ionische Verbindungen sind an sich bekannt und zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sie in der flüssigen Phase - in der sie bei Betrieb der Verbrennungsanlage vorliegen müssen, um ihre Funktion zu erfüllen - praktisch keinen Dampfdruck haben, d.h. selbst im Hochvakuum nicht verdampfen. Das bedeutet, dass diese Verbindungen über lange Zeit immer wieder mit der Umgebungsluft ins Gleichgewicht gebracht werden können, ohne dass nennenswerte Verdampfungsverluste auftreten. Es kann eine einzelne ionische Verbindung oder auch ein Gemisch mehrerer davon als Medium im obigen Verfahren eingesetzt werden.



Die Erfindung ermöglicht durch die direkte vor Ort erfolgende Gewinnung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft die Sauerstoffversorgung für beliebige Verbrennungs- und Oxidationsprozesse, ohne dass dazu eine Lagerung von Reinsauerstoff nötig ist. Im Speziellen wird damit eine Lösung für die eingangs erwähnte Anwendung von sauerstoffangereicherter Luft in mobilen Verbrennungskraftmaschinen (PKW, LKW) zur Verfügung gestellt.

Als weitere Anwendung ist die Gewinnung von Sauerstoff für großtechnische Verbrennungsanlagen (Kraftwerke, Müllverbrennung, etc.) vorgesehen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Einsatz in der Chemischen Industrie als Oxidationsmittel. Vielfach ist, obwohl Sauerstoff als Oxidationsmittel weit wirtschaftlicher als Luft wäre, die Realisierung aus Sicherheitsgründen bisher nicht möglich gewesen (z.B. in Raffinerien, Zementwerken, etc.).

Eine bevorzugte Gruppe der erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen ist die der sogenannten "ionischen Flüssigkeiten", die als solche seit längerem bekannt und vor allem als Lösungsmittel in der organischen und anorganischen Synthese Anwendung finden. Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen sind ionische Flüssigkeiten bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ($< 80^{\circ}\text{C}$) flüssig und dabei auch relativ niederviskos, d.h. gut fließfähig. Weiters sind sie im Gegensatz zu vielen klassischen Salzschnmelzen nicht notwendigerweise korrosiv.

Durch Einsatz derartiger ionischer Flüssigkeiten als Medium für das erfindungsgemäßen Verfahren können somit die Betriebsbedingungen (Temperaturen, Drücke, Materialien der Ausrüstung) für den Sauerstoff-Absorptions/Desorptions-Vorgang in einem wirtschaftlichen und apparativ wenig aufwändigen Bereich gehalten werden.

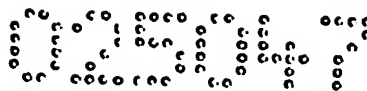
Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sehen vor, dass im Anion und/oder im Kation der ionischen Verbindungen des Mediums eine hohe selektive Affi-

nität zu Sauerstoff aufweisende funktionelle Gruppe eingebunden ist, wodurch die Absorption von Sauerstoff in das Medium gefördert wird. Vorzugsweise weist die zumindest eine ionische Verbindung bzw. Flüssigkeit weiters einen hohen Anteil an perfluorierten Resten auf, deren hohes Sauerstoffaufnahmevermögen genutzt wird, um die Affinität zu dem zu absorbierenden Sauerstoff weiter zu erhöhen. Bevorzugte Ionen-Kombinationen sind daher solche, in denen im Anion und/oder im Kation eine Perfluorcarbon-Gruppierung eingebunden ist.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten bietet als solche ein äußerst breites Spektrum an anionischen und kationischen Bestandteilen, welche in weiten Grenzen kombinierbar sind. Limitierungen betreffen insbesondere die Stabilität der jeweiligen Substanz sowie deren Liquidusbereich, der auf die jeweilige Verfahrenstemperatur abgestimmt sein muss.


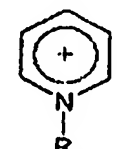
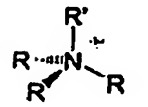
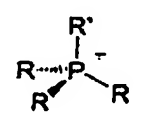
Als Kationen zur Synthese der gemäß vorliegender Erfindung einsetzbaren ionischen Verbindungen/Flüssigkeiten können in bevorzugten Ausführungsformen substituierte Ammonium-, Phosphonium-, Imidazolium- und Pyridinium-Ionen herangezogen werden. Die Substitutionen der Reste ermöglichen eine Anpassung der Verbindung an die jeweiligen Erfordernisse. Das selektive Bindungsvermögen von Sauerstoff - und gegebenenfalls auch Kohlendioxid als einem der Hauptbestandteile von Verbrennungsabgasen -, deren Temperatur- und Druckabhängigkeit, die Viskosität, der Liquidusbereich und die Beständigkeit (Zersetzungstemperatur) werden entscheidend von der Art und Anzahl der Reste definiert. Soll die selektive Bindung des Sauerstoffs vom Kation ausgehen, so muss zumindest ein Rest fähig sein, eine selektive Bindung auf physikalischem oder chemischem Weg auszubilden. Besonders bevorzugt besteht zumindest ein Rest aus einem perfluorierten Kohlenwasserstoff.

Als unspezifische Anionen kommen alle gängigen Verbindungen zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten in Frage. Soll eine spezifische Bindung des Sauerstoffs über das Anion erreicht werden, so muss auch hier wieder ein Rest eingeführt werden, welcher



- eine selektive Bindung von Sauerstoff auf physikalischem oder chemischem Weg ausbilden kann. In bevorzugten Ausführungsformen können etwa perfluorierte Sulfonsäuren $R-SO_3^-$ (R = perfluorierter Kohlenwasserstoff) Verwendung finden. In weiteren Ausführungsformen kommen BTA und längerkettige perfluorierte Derivate davon zum Einsatz.

Allgemeine und nicht als Einschränkung zu verstehende Beispiele für als ionische Verbindungen/Flüssigkeiten einsetzbare Kombinationen von Ionen sind nachstehend dargestellt.

Kationen		Anionen	
		Halogenid ⁻	$(CF_3SO_2)_2N^-$ (= "BTA")
Imidazolium	Pyridinium	BF_4^-	NO_3^-
		PF_6^-	$AlCl_4^-$
Ammonium	Phosphonium	$CF_3SO_3^-$	$Al_2Cl_7^-$

Der Gasaustausch zur Absorption des Sauerstoffs in die ionische Verbindung kann durch direktes Einblasen von fein verteilter Luft in das Medium, über Rieselbettkontakto- ren, bei denen das Medium über Körper großer Oberfläche fließt, über Membrankontak- toren, bei denen das Medium durch eine poröse Membran vom Gas getrennt ist, oder eine Kombination davon erfolgen, wobei die Verwendung von Membrankontaktoren, gegebenenfalls in Kombination mit einer der beiden Alternativen, erfindungsgemäß be- vorzugt wird.

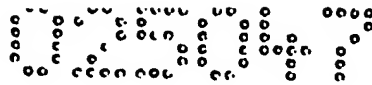
Zur Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit kann der Luftdruck mittels Kompressor oder dergleichen erhöht werden.

Für das Freisetzen von Sauerstoff aus den beladenen ionischen Flüssigkeiten kommen Ausführungsformen unter Austausch gegen CO_2 , Temperaturerhöhung, Druckerniedrigung, Einwirkung von Mikrowellen, katalytische Entgasung oder unter Einsatz einer Kombination davon in Frage.

Der im Medium absorbierte Sauerstoff wird in bevorzugten Ausführungsformen, in denen das erfindungsgemäße Verfahren zum Betrieb einer Verbrennungsanlage zur Verbrennung von Brennstoffen mit Sauerstoff in einem Verbrennungsgemisch dient, durch Ausblasen mit den bei der Verbrennung entstehenden Verbrennungsabgasen (CO_2) freigesetzt und bildet im Gemisch mit diesen und den Brennstoffen das Verbrennungsgemisch. Speziell bei Anwendung der Erfindung für mobile Verbrennungskraftmaschinen auf dem Kraftfahrzeugsektor mit derzeit üblichen Motorkonstruktionen ist diese Ausführungsform zu bevorzugen.

Die schnellere Freisetzung von größeren Mengen an konzentriertem Sauerstoff durch Mikrowelle oder auf katalytischem Weg ermöglicht wesentlich verbesserte Wirkungsgrade bei verringerter Trägheit der Motoren. Eine Anpassung des Hubraums sowie spezielle hoch oxidations- und temperaturbeständige Schmiermittel und Konstruktionswerkstoffe im Vergleich zu handelsüblichen Motoren sind in diesem Zusammenhang erforderlich.

Temperatur- und Druckveränderung sind als die Ausbeute steigernde Maßnahmen mit beiden oben genannten Konzepten in Kombination oder alleine anzuwenden. Temperaturänderungen können in einfacher Weise durch Nutzung der Abwärme des Motors realisiert werden. Druckänderungen werden durch eine vorangehende Kompression bei der Absorption, welche der Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks in der Luft dient, in Verbindung mit einer Druckerniedrigung bei der Desorption durch den Ansaugvorgang des Brenngases hervorgerufen.

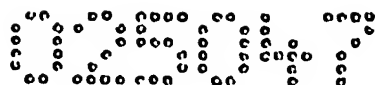


- ^ Verbindung mit einer Druckerniedrigung bei der Desorption durch den Ansaugvorgang des Brenngases hervorgerufen.

In der Folge wird das Prinzip bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand des Betriebs eines Verbrennungsmotors in zwei Varianten unter Bezugnahme auf die Zeichnungen erläutert, wobei Fig. 1 und Fig. 2 jeweils Fließschemata zeigen.

Gemäß Fig. 1 erfolgt eine beliebige Freisetzung des absorbierten Sauerstoffs vor der Einspeisung in den Motor, gemäß Fig. 2 wird der Sauerstoff wie oben erwähnt durch die Verbrennungsabgase ausgeblasen, d.h. durch CO_2 aus der ionischen Flüssigkeit ("IF") verdrängt.

DISCUSSION



Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Absorption von Sauerstoff aus einem Gasgemisch, vorzugsweise Umgebungsluft, in ein flüssiges Medium und anschließenden Freisetzung des Sauerstoffs, um ihn konzentriert als Reaktionspartner für Verbrennungs- bzw. Oxidationsreaktionen bereitzustellen, dadurch gekennzeichnet, dass als Medium zumindest eine bei der jeweiligen Verfahrenstemperatur flüssige ionische Verbindung mit hohem reversiblen und gegenüber anderen Gasen, insbesondere Stickstoff, selektivem Sauerstoffaufnahmevermögen eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Medium zumindest eine ionische Flüssigkeit eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion und/oder das Kation der zumindest einen ionischen Verbindung eine eingebundene, hohe selektive Affinität zu Sauerstoff aufweisende funktionelle Gruppe aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium einen hohen Anteil an perfluorierten Resten aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasaustausch zur Absorption von Sauerstoff durch direktes Einblasen von fein verteilter Luft in das Medium erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasaustausch zur Absorption von Sauerstoff über Rieselbettkontaktkoren erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasaustausch zur Absorption von Sauerstoff über Membrankontaktkoren erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zum Betrieb einer Verbrennungsanlage zur Verbrennung von Brennstoffen mit Sauerstoff in einem Verbrennungsgemisch dient und der im Medium absorbierte Sauerstoff durch Ausblasen mit Verbrennungsabgasen freigesetzt wird und im Gemisch mit diesen und den Brennstoffen das Verbrennungsgemisch bildet.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der absorbierte Sauerstoff durch Einwirkung von Mikrowellen freigesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der absorbierte Sauerstoff durch katalytische Entgasung freigesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der absorbierte Sauerstoff durch Temperaturerhöhung freigesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der absorbierte Sauerstoff durch Druckerniedrigung freigesetzt wird.

Wien, am 24 -07- 2003

GHECZY Rudolf von
OTONICAR Johann
WESNER Wolfgang Dipl.-Ing. Mag.
durch:

Dipl. Ing. Dr. A. Kolar
Ausweis Nr. 396

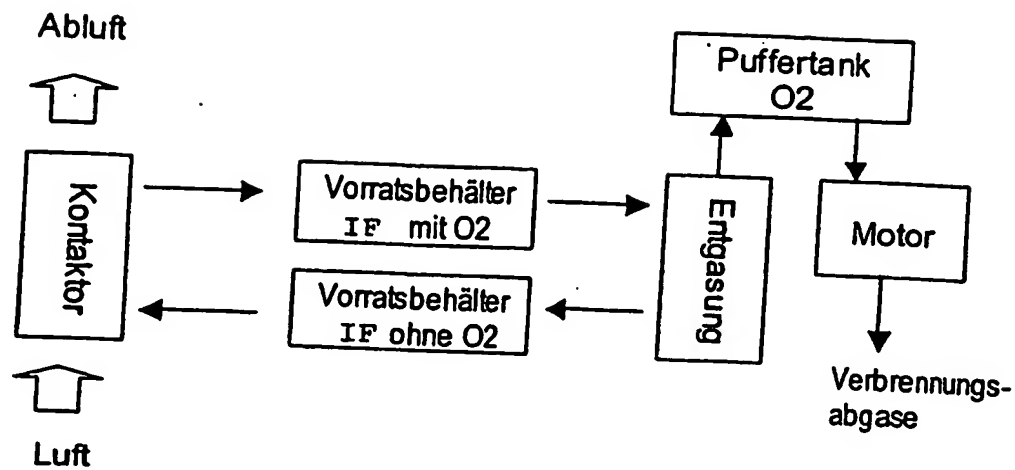


Fig.1: Fließschema Sauerstoffanreicherung mit Entgasung

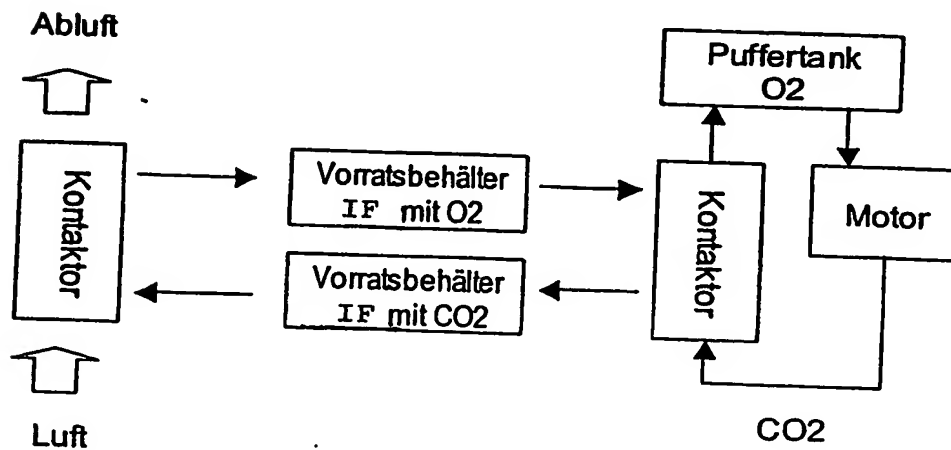


Fig.2: Fließschema Sauerstoffanreicherung mit Rückführung der Verbrennungsabgase durch einen zweiten Kontaktor.